

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Mai 2004 (13.05.2004)

PCT

(16) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/039909 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷:
D06M 11/45, 11/46, 11/79, 23/10

C09K 3/18.

(74) Gemeinsamer Vertreter: CREALVIS GESELLSCHAFT
FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; In-
tellectual Property Management, Patente u. Marken, Bau
1042/PB 15, Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010722

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. September 2003 (26.09.2003)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 50 328.1 29. Oktober 2002 (29.10.2002) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CREALVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NUN, Edwin [DE/DE]; Hahnenkamp 1, 48727 Billerbeck (DE). OLES, Markus [DE/DE]; Im Mühlenwinkel 2, 45525 Hattingen (DE). MENZEL, Frank [DE/DE]; Odenwaldstrasse 15, 63456 Hanau (DE).

(54) Title: PRODUCTION OF SUSPENSIONS OF HYDROPHOBIC OXIDE PARTICLES

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG VON SUSPENSION HYDROPHOBER OXIDPARTIKEL

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of a suspension of hydrophobic oxide particles with defined adjustable viscosity, whereby low-structured hydrophobic oxide particles are suspended in at least one organic suspension agent and then 0.05 to 15 wt. %, based on the suspension medium, of highly-structured hydrophobic oxide particles are added along with a suspension of hydrophobic oxide particles with defined adjustable viscosity and the use thereof for production of a dirt- and water-resistant coating on objects.

WO 2004/039909

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Suspension von hydrophoben Oxidpartikeln mit definierter, einstellbarer Viskosität, wobei niedrigstrukturierte hydrophobe Oxidpartikel in zumindest einem organischen Suspensionsmittel suspendiert werden und anschließend von 0.05 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Suspensionsmedium an hoch-strukturierten hydrophoben Oxidpartikeln zugegeben werden, sowie eine Suspension von hydrophoben Oxidpartikeln mit definierter, einstellbarer Viskosität und deren Verwendung zur Herstellung von schmutz- und wasserabweisenden Beschichtungen auf Gegenständen.

HERSTELLUNG VON SUSPENSION HYDROPHOBER OXIDPARTIKEL

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Suspension von hydrophoben Oxidpartikeln mit definierter, einstellbarer Viskosität, sowie eine Suspension von hydrophoben 5 Oxidpartikeln mit definierter, einstellbarer Viskosität und deren Verwendung zur Herstellung von schmutz- und wasserabweisenden Beschichtungen auf Gegenständen.

Suspensionen von hydrophoben, nanostrukturierten Partikeln werden bei der Herstellung von schmutz- und wasserabweisenden Beschichtungen auf Gegenständen und textilen 10 Flächengebilden verwendet. Bei der Herstellung dieser Beschichtungen werden hydrophobe Partikel auf die Oberfläche eines Gegenstands aufgebracht und somit eine Oberflächenstruktur mit Erhebungen auf der Oberfläche des Gegenstands erzeugt, die schmutz- und wasserabweisende Eigenschaften aufweist.

15 Das Prinzip von selbstreinigenden Beschichtungen ist allgemein bekannt. Zum Erzielen einer guten Selbstreinigung einer Oberfläche muss die Oberfläche neben einer sehr hydrophoben Oberfläche auch eine gewisse Rauigkeit aufweisen. Eine geeignete Kombination aus Struktur und Hydrophobie macht es möglich, dass bereits geringe Mengen bewegten Wassers auf der Oberfläche haftende Schmutzpartikel mitnehmen und somit die Oberfläche reinigen (WO 20 96/04123; US 3,354,022).

Aus EP 0 933 388 ist ein Verfahren zur Herstellung strukturierter Oberflächen mit hydrophoben Eigenschaften bekannt, bei dem man zunächst eine Negativform durch Fotolithografie herstellt, mit dieser Negativform eine Kunststofffolie prägt und anschließend 25 die Kunststofffolie mit Fluoralkylsilanen hydrophobiert.

Die EP-A 0 909 747 beschreibt ein Verfahren zur Erzeugung einer Selbstreinigungseigenschaft auf Keramikkörpern, wie beispielsweise Dachziegel, bei dem man eine Dispersion von Tonpartikeln in einer organischen Silikonharzlösung auf den Keramikkörper aufbringt und 30 anschließend die Beschichtung aushärtet.

Aus der JP 7328532-A ist ein Beschichtungsverfahren bekannt, bei dem man feinteilige

Teilchen mit einer hydrophoben Oberfläche auf einen feuchten Lack aufbringt und diesen aushärtet. Hierbei werden wasserabstoßende Oberflächen erhalten.

In DE 100 22 246 A1 wird ein Verfahren beschrieben, in dem hydrophobe nanostrukturierte Partikel zusammen mit einem Kleber oder einer kleberähnlichen Komponente in Sprayform Verwendung finden. Mittels diesem Verfahren werden strukturierte Oberflächen erzeugt, die jedoch nicht dauerhaft beständig sind.

Die im Stand der Technik beschriebenen Methoden zur Erzeugung schwer benetzbarer Oberflächen sind entweder sehr aufwändig oder führen zu nicht zufriedenstellenden Ergebnissen. Die Erzeugung einer strukturierten Oberfläche durch Prägeverfahren ist aufwändig und kann nur bei planen Oberflächen wirtschaftlich eingesetzt werden. Oberflächen, bei denen eine Strukturierung durch nachträgliches Aufbringen hydrophober Partikel erreicht wird, lassen sich häufig schlecht reproduzieren oder sie weisen nur eine geringe mechanische Belastbarkeit auf. Zudem ist auch dieses Verfahren sehr aufwändig. Des weiteren werden häufig fluororganische Verbindungen oder fluorhaltige Polymere benötigt, die nicht nur sehr teuer, sondern auch ökologisch äußerst bedenklich sind.

In der deutschen Patentanmeldung DE 101 35 157 ist ein Verfahren zum Aufbringen einer selbstreinigenden Beschichtung auf Textilien beschrieben. In diesem Verfahren werden hydrophobe nanostrukturierte pyrogene Kieselsäuren den chemischen Reinigungsmitteln, wie z.B. Perchlorethylen, Tetrachlorethylen oder Schwerbenzin, zugemischt und im Anschluss an die chemische Reinigung ein selbstreinigender wasserabweisender Effekt auf den Kleidungsstücken generiert. Auch in diesem Verfahren werden ökologisch bedenkliche halogenhaltige Lösemittel eingesetzt.

Eine Möglichkeit zur Erzeugung selbstreinigender textiler Flächengebilde mit wasserabweisenden Oberflächen beschreibt die deutsche Patentanmeldung DE 101 18 346. Die in dieser Anmeldung beschriebenen Suspensionen hydrophober strukturierter Partikel weisen den Nachteil auf, dass diese Suspensionen nur mittels Tauchverfahren oder Transferverfahren auf die entsprechenden Textilien aufgetragen werden können und durch Anlösen der Polymerfaser die Partikel fest in der Polymerfaseroberfläche verankert werden.

Es war deshalb die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer Suspension von hydrophoben Oxidpartikeln mit definierter, einstellbarer Viskosität bereitzustellen, um so weitere Auftragsverfahren für Suspensionen von hydrophoben Oxidpartikeln, wie beispielsweise dem Rakelprozess, neben den bekannten Verfahren, wie beispielsweise

5 Tauchen oder Sprühen, nutzen zu können.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich Suspensionen von hydrophoben Oxidpartikeln mit definierter, einstellbarer Viskosität herstellen lassen, indem man niedrigstrukturierte hydrophobe Oxidpartikel in zumindest einem organischen Suspensionsmittel suspendiert und anschließend von 0,05 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Suspensionsmedium an hochstrukturierten hydrophoben Oxidpartikeln zugibt. Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren können Suspensionen, die durch ihre einstellbare Viskosität Auftragsverfahren erlauben, die eine geringere Investition und eine geringere Umweltbelastung durch verdampfende Suspensionsmittel darstellen, hergestellt werden. Ganz besonders vorteilhaft erweist sich der 10 Umstand, dass mit dem vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahren nun Suspensionen für 15 Rakelprozesse bei Textilien oder für textile Beschichtungen zur Verfügung stehen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Suspension von hydrophoben Oxidpartikeln mit definierter, einstellbarer Viskosität, wobei niedrigstrukturierte hydrophobe Oxidpartikel in zumindest einem organischen Suspensionsmittel suspendiert werden und anschließend 0,05 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Suspensionsmedium an hochstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel zugegeben werden.

Ebenfalls sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung Suspensionen von hydrophoben 25 Oxidpartikeln mit definierter, einstellbarer Viskosität und deren Verwendung für die Herstellung von schmutz- und wasserabweisenden Beschichtungen auf Gegenständen.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind Suspensionen von hydrophoben Oxidpartikeln mit definierter, einstellbarer Viskosität zugänglich. Somit können nun Suspensionen von 30 hydrophoben Oxidpartikeln mit höherer Viskosität als gemäß dem Stand der Technik und auch Pasten von hydrophoben Oxidpartikeln hergestellt werden. Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Suspensionen erlauben es daher, andere Auftragsverfahren,

wie z.B. den Rakelprozess, zu verwenden. Gemäß dem Stand der Technik werden die Suspensionen von hydrophoben Oxidpartikeln aufgesprüht oder der zu beschichtende Gegenstand wird in die Suspension der hydrophoben Oxidpartikel eingetaucht. Dadurch bedingt sind für den Auftrag der hydrophoben Oxidpartikel höhere Investitionskosten und auch eine höhere Umweltbelastung durch den höheren Anteil an organischen Suspensionsmittel. Die erfindungsgemäßen Suspensionen eignen sich insbesondere für die selbsteinigende und wasserabweisende Beschichtung von Textilien, da hier bereits für die Beschichtungen gemäß dem Stand der Technik, beispielsweise mit Polyurethanbeschichtungsmassen, ein Rakelprozess angewendet wird.

10 Das Verfahren zur Herstellung einer Suspension mit definierter, einstellbarer Viskosität von hydrophoben Oxidpartikel zeichnet sich dadurch aus, dass niedrigstrukturierte hydrophobe Oxidpartikel in zumindest einem organischen Suspensionsmittel suspendiert werden und anschließend vorzugsweise von 0,05 bis 15 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 12 Gew.-%, 15 besonders bevorzugt von 2 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Suspensionsmedium an hochstrukturierten hydrophoben Oxidpartikeln zugegeben werden.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden als hydrophobe Oxidpartikel, sowohl niedrig- als auch hochstrukturiert, vorzugsweise hydrophobe pyrogene Oxidpartikel, bestehend aus 20 einem Material, ausgewählt aus Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Titanoxid oder eine Mischung dieser Materialien, oder hydrophobe gefällte Oxidpartikel, ausgewählt aus Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Titanoxid oder eine Mischung dieser Materialien, bevorzugt hydrophobe Fällungskieselsäuren, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren hydrophobe pyrogene Kieselsäuren eingesetzt. 25 In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Mischung aus niedrigstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel eingesetzt. Es kann aber auch eine Mischung aus hochstrukturierten hydrophoben Oxidpartikeln eingesetzt werden.

Die Hydrophobie der Oxidpartikel kann inhärent vorhanden sein oder die Oxidpartikel können 30 auf eine dem Fachmann bekannte Weise hydrophobiert worden sein (Schriftenreihe Pigmente, Nummer 18, der Degussa AG). Dies erfolgt bevorzugt durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der Alkylsilane, Alkyldisilazane, beispielsweise

mit Hexamethyldisilazan, oder Perfluoralkylsilane.

In einem ersten Verfahrensschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens werden vorzugsweise von 0,05 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 5 1,2 Gew.-% bezogen auf das Suspensionsmedium an niedrigstrukturierten hydrophoben Oxidpartikeln in zumindest einem organischen Suspensionsmittel suspendiert.

Als Suspensionsmittel können in dem erfindungsgemäßen Verfahren Alkohole, Ketone, Ether, Ester, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Amide oder Sulfoxide eingesetzt 10 werden. In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können auch Mischungen der oben genannten Suspensionsmittel eingesetzt werden, bevorzugt wird ein Suspensionsmedium eingesetzt, das neben dem organischen Suspensionsmittel oder dem organischen Suspensionsmittelgemisch Wasser enthält.

15 Unter niedrigstrukturierten hydrophoben Oxidpartikeln werden im Sinne dieser Erfindung hydrophobe Oxidpartikel verstanden, die gegenüber den entsprechenden hochstrukturierten hydrophoben Oxidpartikeln eine um mindestens 30 % verringerte Dibutylphthalat-Absorption (DBP-Absorption) – gemessen gemäß DIN 53 601 – aufweisen. Des weiteren weisen die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten niedrigstrukturierten hydrophoben 20 Oxidpartikel ein um mindestens 50 % erhöhte Stampfdichte – gemessen gemäß DIN 53 194 – gegenüber den entsprechend hochstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel auf. Beispielsweise weist das Aerosil R 812 S als hochstrukturierte hydrophobe pyrogene Kieselsäure eine Stampfdichte von 50 g/l auf, dagegen weist das Aerosil VP LE 8241 als niedrigstrukturierte hydrophobe pyrogene Kieselsäure eine Stampfdichte von 140 g/l auf.

25 Die niedrigstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel können mittels eines Trockenmahlverfahrens gemäß EP 0 637 616 B1 oder US 5,959,005 aus hochstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel hergestellt werden, hierbei handelt es sich um ein intensives Mahlverfahren, das über die normale Verringerung der Teilchengröße hinausgehend eine Destrukturierung der 30 Oxidpartikel bedingt. Hierbei handelt es sich um einen irreversiblen Prozess.

In einer besonderen Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens werden sowohl als

niedrig- als auch als hochstrukturierte hydrophobe pyogene Oxidpartikel Aerosil® eingesetzt. Als niedrigstrukturiertes hydrophobes Aerosil® wird bevorzugt das Aerosil® VP LE 8241 eingesetzt. Das Aerosil® R 812 S wird in dieser besonderen Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens als hochstrukturiertes hydrophobes Aerosil® eingesetzt.

5 Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten niedrigstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel weisen bevorzugt eine Oberfläche mit einer unregelmäßigen Feinstruktur im Nanometerbereich auf, also im Bereich von 1 nm bis 1000 nm, vorzugsweise von 2 nm bis 750 nm und ganz besonders bevorzugt von 10 nm bis 100 nm, auf. Unter Feinstruktur werden 10 Strukturen verstanden, die Höhen, Zacken, Spalten, Grate, Risse, Hinterschnitte, Kerben und/oder Löcher in den oben genannten Abständen und Bereichen aufweisen. Die Feinstruktur der niedrigstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel kann bevorzugt Erhebungen mit einem Aspektverhältnis von größer 1, besonders bevorzugt größer 1,5 aufweisen. Das Aspektverhältnis ist wiederum definiert als Quotient aus maximaler Höhe zu maximaler Breite 15 der Erhebung, bei Graten oder anderen längsgeformten Erhebungen wird die Breite quer zur Längsrichtung herangezogen.

Vorzugsweise werden niedrigstrukturierte hydrophobe Oxidpartikel in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,005 µm bis 100 µm, bevorzugt von 0,01 µm bis 50 µm und besonders bevorzugt von 0,01 µm bis 30 µm aufweisen, eingesetzt. So können auch niedrigstrukturierte hydrophobe Oxidpartikel, die sich 20 in dem Suspensionsmedium aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,02 µm bis 100 µm zusammenlagern, eingesetzt werden.

25 Zur Zerstörung evtl. vorhandener Agglomerate ist es vorteilhaft das Suspendieren der hydrophoben Oxidpartikel mit hohen Scherenergieinträgen, beispielsweise mittels Dissolverscheibe, durchzuführen. Der Einsatz von Turbulenz erhöhenden Einbauten, wie Strömungsbrecher oder andere Hindernisse, die zur Vermeidung der Ausbildung von Wasserwalzen dienen, kann ebenso vorteilhaft sein. Die Reynoldszahl liegt bevorzugt oberhalb 30 von 2320. Die Richardsonzahl setzt die Stärke der thermischen Schichtung in ein Verhältnis zur Stärke der Scherung einer Strömung. Sie ist somit eine Maßzahl für das Verhältnis der Größen, die für die Ausbreitung oder das Abklingen der Turbulenz verantwortlich sind. Die

über die normale Verringerung der Teilchengröße hinausgehend eine Destrukturierung Metalloxide bedingt. Hierbei handelt es sich um einen irreversiblen Prozess.

Die erfindungsgemäße Suspension weist sowohl als niedrig- als auch als hochstrukturierte hydrophobe Oxidpartikel vorzugsweise Aerosile® auf. Diese Suspension weist als niedrigstrukturiertes hydrophobes Aerosil® bevorzugt das Aerosil® VP LE 8241 auf. In dieser besonderen Ausführungsart der erfindungsgemäßen Suspension weist diese als hochstrukturiertes hydrophobes Aerosil® das Aerosil® R 812 S auf.

10 Die in der erfindungsgemäßen Suspension enthaltenen niedrigstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel weisen bevorzugt eine Oberfläche mit einer unregelmäßigen Feinstruktur im Nanometerbereich auf, also im Bereich von 1 nm bis 1000 nm, vorzugsweise von 2 nm bis 750 nm und ganz besonders bevorzugt von 10 nm bis 100 nm, auf. Unter Feinstruktur werden Strukturen verstanden, die Höhen, Zacken, Spalten, Grade, Risse, Hinterschnitte, Kerben 15 und/oder Löcher in den oben genannten Abständen und Bereichen aufweisen. Die Feinstruktur der niedrigstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel kann bevorzugt Erhebungen mit einem Aspektverhältnis von größer 1, besonders bevorzugt größer 1,5 aufweisen. Das Aspektverhältnis ist wiederum definiert als Quotient aus maximaler Höhe zu maximaler Breite der Erhebung, bei Graten oder anderen längsgeformten Erhebungen wird die Breite quer zur 20 Längsrichtung herangezogen.

Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße Suspension niedrigstrukturierte hydrophobe Oxidpartikel auf, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,005 µm bis 100 µm, bevorzugt von 0,01 µm bis 50 µm und besonders bevorzugt von 0,01 µm bis 30 µm aufweisen. So 25 können auch niedrigstrukturierte hydrophobe Oxidpartikel, die sich in dem Suspensionsmedium aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,02 µm bis 100 µm zusammenlagern, in der erfindungsgemäßen Suspension enthalten sein.

Abhängig von der enthaltenen Menge an hochstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel kann 30 die erfindungsgemäße Suspension eine dynamische Viskosität bei Scherraten von größer 20 s^{-1} vorzugsweise von 1,0 bis 1000 mPa s, bevorzugt von 1 bis 500 mPa s, besonders bevorzugt von 1 bis 400 mPa s aufweisen. Bei einer Menge an hochstrukturierten hydrophoben

Oxidpartikel, wie beispielsweise dem Aerosil® R 812 S, von ≥ 5 Gew.-% bezogen auf das Suspensionsmedium kann die erfindungsgemäße Suspension ein strukturviskoses Fließverhalten aufweisen.

5 Die erfindungsgemäßen Suspensionen und die mittels dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Suspensionen können zur Herstellung von schmutz- und wasserabweisenden Beschichtungen auf Gegenständen verwendet werden, wobei bei der Beschichtung hydrophobe Partikel auf die Oberfläche der Gegenstände aufgebracht werden und so eine Oberflächenstruktur mit Erhebungen auf der Oberfläche der Gegenstände erzeugt wird, die schmutz- und 10 wasserabweisende Eigenschaften aufweist. Die Beschichtung der Gegenstände ist dadurch gekennzeichnet, dass eine erfindungsgemäße Suspension oder eine mittels dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Suspension auf zumindest eine Oberfläche eines Gegenstandes aufgebracht und das Suspensionsmedium anschließend entfernt wird.

15 In einer besonderen Ausführungsform der Verwendung der erfindungsgemäßen Suspension oder einer mittels dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Suspension zur Herstellung von schmutz- und wasserabweisenden Beschichtung wird die erfindungsgemäße Suspension oder eine mittels dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Suspension mittels eines Rakels auf die zu beschichtende Oberfläche, vorzugsweise von Textilien, aufgetragen. Die 20 erfindungsgemäße Suspension oder eine mittels dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Suspension eignet sich bevorzugt zur Herstellung von beschichteten textilen Flächengebilden, die wasser- und schmutzabweisende Eigenschaften aufweisen, bzw. zur Herstellung von schmutz- und wasserabweisenden Beschichtungen auf Textilien.

25

Die erfindungsgemäßen Suspensionen oder die mittels dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Suspensionen können für die Herstellung von Bekleidung, insbesondere für die Herstellung von Schutzbekleidung, Regenbekleidung und Sicherheitsbekleidung mit Signalwirkung, technische Textilien, insbesondere für die Herstellung von Abdeckplanen, 30 Zeltplanen, Schutzbekleidungen LKW-Planen, und Geweben des textilen Bauens, insbesondere für die Herstellung von Sonnenschutzdächern, wie beispielsweise Markisen, Sonnensegel, Sonnenschirme, verwendet werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren sowie die erfindungsgemäßen Suspensionen näher erläutern, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsform beschränkt sein soll.

5 **Beispiel 1:**

In einem Ultraturax wurden 1 Gewichtsteil Aerosil® VP LE 8241 (Degussa AG) in 100 Gewichtsteilen vergälltem absoluten Ethanol suspendiert. Zu dieser Suspension von Aerosil® VP LE 8241 in Ethanol wurde unter Verwendung eines Ultraturax 5 Gewichtsteile Aerosil® R 812 S (Degussa AG) zugegeben und heftig durchmischt.

10

Beispiel 2:

Es wurde die in Beispiel 1 hergestellte Suspension von Aerosil® VP LE 8241 in vergälltem Ethanol mittels eines Rakels mit einer Schichtdicke von 50 µm auf ein Kraft-Kaschierpapier der Fa. SCA Flex Pack Papers GmbH aufgetragen. Nach dem Verdampfen des 15 Suspensionsmittels bei Raumtemperatur wurde eine Polyurethandispersion der Firma Novotex Italien gemäß der Tabelle 1 mittels eines Filmziehrakels mit einer Schichtdicke von 50 µm auf das vorbehandelte Kaschierpapier aufgetragen. In die noch feuchte Oberfläche der Polyurethanbeschichtung wurde ein Trikotgewebe aus einem Polyamidgewebe (DECOTEX der Firma IBENA Textilwerke Beckmann GmbH) einkaschiert. Die Polyurethanbeschichtung 20 wurde bei einer Temperatur von 150 °C 2 Minuten lang thermisch gehärtet und anschließend das Kaschierpapier entfernt.

Tabelle 1: Versuchsparameter zu Beispiel 2

| Versuch | Polyurethandispersion | | |
|---------|---|-------------|-------------------------------------|
| | Bezeichnung | Typ | Charakterisierung des Lotus-Effekts |
| 2.1 | Larithane® AL 227 | aliphatisch | +++ |
| 2.2 | Laripur® SH1020 in Methylmethyleketon / Dimethylformamid | | ++ |
| 2.3 | Impranil® ENB-03 | aromatisch | ++ |
| 2.4 | Larithane® MA 80 | aromatisch | ++ |

25 Die Charakterisierung der beschichteten textilen Flächengebilde erfolgte anfänglich visuell.

+++ bedeutet, Wassertropfen bilden sich nahezu vollständig aus. Der Abrollwinkel liegt unterhalb von 10°. ++ bedeutet, die Ausformung der Wassertropfen ist nicht ideal, der Abrollwinkel liegt unterhalb von 20°.

5 Beispiel 3:

In einem Ultraturax wurden 1 Gewichtsteil Aerosil® VP LE 8241 in 100 Gewichtsteilen eines organischen Suspensionsmittels suspendiert. Zu dieser Suspension von Aerosil® VP LE 8241 wurde unter Verwendung eines Ultraturax Aerosil® R 812 S zugegeben und heftig durchmischt. Anschließend wurde die erhaltene Suspension auf ein Polyestertermischgewebe 10 (DECOTEX der Firma IBENA Textilwerke Beckmann GmbH) mittels eines Rakels mit einer Schichtdicke von 50 µm aufgetragen. Anschließend wurde das Suspensionsmedium bei Raumtemperatur bzw. in einem Trockenschrank verdampft.

Tabelle 2: Versuchspараметры zu Beispiel 3

15

| organisches Suspensionsmittel | Aerosil® R 812 S in Gewichtsteilen | Charakterisierung des Lotus-Effekts |
|-------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| Isopropanol | 3 | ++ |
| Dimethylsulfoxid | 3 | ++ |
| | 5 | +++ |
| Toluol | 3 | +++ |
| | 5 | +++ |
| Tetrahydrofuran | 1 | ++ |
| | 3 | +++ |
| Cyclohexanon | 1 | ++ |
| | 3 | ++ |

Die Charakterisierung der beschichteten textilen Flächengebilde erfolgte anfänglich visuell. +++ bedeutet, Wassertropfen bilden sich nahezu vollständig aus. Der Abrollwinkel liegt unterhalb von 10°. ++ bedeutet, die Ausformung der Wassertropfen ist nicht ideal, der Abrollwinkel liegt unterhalb von 20°.

Beispiel 4:

a.) In einem Ultraturax wurden 5 Gewichtsteil Aerosil® R 812 S in 100 Gewichtsteilen in Toluol suspendiert und heftig durchmischt. Anschließend wurde die erhaltene Suspension auf ein Polyestertermischgewebe (DECOTEX der Firma IBENA Textilwerke Beckmann GmbH) mittels eines Rakels mit einer Schichtdicke von 50 µm aufgetragen. Anschließend wurde das Suspensionsmedium bei Raumtemperatur bzw. in einem Trockenschrank verdampft. Nach dem Trocknen des beschichteten Gewebes waren Fehlstellen gegeben. Der Lotus-Effekt konnte aufgrund mangelhafter Anhaftung der Oxidpartikel auf dem Gewebe nicht bestimmt werden.

b.) In einem Ultraturax wurden 1 Gewichtsteil Aerosil® VP LE 8241 in 100 Gewichtsteilen in Toluol suspendiert. Zu dieser Suspension von Aerosil® VP LE 8241 wurde unter Verwendung eines Ultraturax Aerosil® R 812 S zugegeben und heftig durchmischt. Anschließend wurde die erhaltene Suspension auf ein Polyestertermischgewebe (DECOTEX der Firma IBENA Textilwerke Beckmann GmbH) mittels eines Rakels mit einer Schichtdicke von 50 µm aufgetragen. Anschließend wurde das Suspensionsmedium bei Raumtemperatur bzw. in einem Trockenschrank verdampft. Die Charakterisierung der auf diese Weise beschichteten textilen Flachengebilde erfolgte anfänglich visuell und ergab eine Beurteilung des Lotus-Effektes von +++. Dies bedeutet, dass sich Wassertropfen sich nahezu vollständig ausbilden und der Abrollwinkel unterhalb von 10° liegt.

20

Beispiel 5:

Analog zu Beispiel 1 wurden Suspensionen von Aerosil® VP LE 8241 und Aerosil® R 812 S mit verschiedenen Lösemitteln hergestellt und anschließend die dynamische Viskosität bei einer Temperatur von 23 °C und einer Scherrampe von $\gamma = 0,3 - 50 \text{ s}^{-1}$ mittels eines Rheometers der Firma Haake Typ RS75 mittels des Platte-Kegel-Meßsystems HC 60 / 2° gemessen. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse und der jeweiligen Zusammensetzung der Suspension zeigt die Tabelle 3.

Tabelle 3:

| Nr. | Aerosil VP LE 8241 [in %] | Aerosil R 812 S [in %] | Lösemittel | Dynamische Viskosität in $\eta \text{ mPa s}$ | Bemerkung |
|-----|---------------------------------|------------------------------|------------|---|----------------------------------|
| 5.1 | 1,0 | 1,0 | Ethanol | 1,6 | Fast newtonisches Fließverhalten |
| 5.2 | 1,0 | 3,0 | Ethanol | 4,3 | Fast newtonisches Fließverhalten |

| Nr. | Aerosil VPLE 8241 [in %] | Aerosil R 812 S [in %] | Lösemittel | Dynamische Viskosität in η mPa s | Bemerkung |
|------|--------------------------------|------------------------------|------------|---|---|
| 5.3 | 1,0 | 5,0 | Ethanol | 17 | Strukturviskoses Fließverhalten |
| 5.4 | 1,25 | 7,5 | Ethanol | 370 | Strukturviskoses Fließverhalten, mit Fließgrenze |
| 5.5 | 1,0 | 1,0 | DMF | 1,6 | Fast newtonsches Fließverhalten |
| 5.6 | 1,0 | 3,0 | DMF | 5,0 | Fast newtonsches Fließverhalten |
| 5.7 | 1,0 | 5,0 | DMF | 52 | Strukturviskoses Fließverhalten |
| 5.8 | 1,25 | 11,25 | DMF | 340 | Strukturviskoses Fließverhalten, mit Fließgrenze |
| 5.9 | 1,0 | 1,0 | Toluol | 1,2 | Fast newtonsches Fließverhalten |
| 5.10 | 1,0 | 3,0 | Toluol | 3,5 | Fast newtonsches Fließverhalten |
| 5.11 | 1,0 | 5,0 | Toluol | 9,5 | Strukturviskoses Fließverhalten |
| 5.12 | 1,25 | 8,75 | Toluol | 180 | Strukturviskoses Fließverhalten, mit Fließgrenze |

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer Suspension von hydrophoben Oxidpartikeln mit definierter, einstellbarer Viskosität,

5 dadurch gekennzeichnet,

dass niedrigstrukturierte hydrophobe Oxidpartikel in zumindest einem organischen Suspensionsmittel suspendiert werden und anschließend von 0,05 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Suspensionsmedium an hochstrukturierten hydrophoben Oxidpartikeln zugegeben werden.

10

2. Verfahren gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass als hydrophobe Oxidpartikel hydrophobe pyrogene Oxidpartikel oder hydrophobe gefällte Oxidpartikel eingesetzt werden.

15

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass hydrophobe pyrogene Oxidpartikel bestehend aus einem Material, ausgewählt aus Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Titanoxid oder eine Mischung dieser Materialien, eingesetzt werden.

20

4. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

dass als hydrophobe pyrogene Oxidpartikel hydrophobe pyrogene Kieselsäuren eingesetzt werden.

25

5. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass 0,05 bis 2,5 Gew.-% an niedrigstrukturierten hydrophoben Oxidpartikeln bezogen auf das Suspensionsmedium eingesetzt werden.

30

6. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet,

dass ein organisches Suspensionsmittel, ausgewählt aus Alkoholen, Ketonen, Ether, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, Amide oder Sulfoxide, eingesetzt wird.

5

7. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Suspensionsmedium ein Suspensionsmedium eingesetzt wird, das neben dem organischen Suspensionsmittel Wasser enthält.

10

8. Suspension von hydrophoben Oxidpartikeln mit definierter, einstellbarer Viskosität,

dadurch gekennzeichnet,

dass niedrigstrukturierte hydrophobe Oxidpartikel und 0,05 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Suspensionsmedium an hochstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel in zumindest einem organischen Suspensionsmittel suspendiert vorliegen.

15

9. Suspension gemäß Anspruch 8 hergestellt nach einem Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7.

20 10. Suspension gemäß Anspruch 8 oder 9,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Suspension 0,05 bis 2,5 Gew.-% an hydrophoben niedrigstrukturierten Oxidpartikel bezogen auf das Suspensionsmedium aufweist.

25 11. Suspension gemäß zumindest einem der Ansprüche 8 bis 10,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Suspension eine dynamische Viskosität von 1,0 bis 1000 mPa s bei einer Scherrate von größer 20 s⁻¹ aufweist.

30 12. Suspension gemäß zumindest einem der Ansprüche 8 bis 11,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Suspensionsmedium neben dem organischen Suspensionsmittel Wasser aufweist.

13. Verwendung der Suspension gemäß zumindest einem der Ansprüche 8 bis 12 zur Herstellung von schmutz- und wasserabweisenden Beschichtungen auf Gegenständen.

14. Verwendung gemäß Anspruch 13,

5 dadurch gekennzeichnet,
dass die Suspension auf zumindest einer Oberfläche eines Gegenstandes aufgebracht und das Suspensionsmedium anschließend entfernt wird.

15. Verwendung gemäß Anspruch 13 oder 14,

10 dadurch gekennzeichnet,
dass die Suspension mittels eines Rakels aufgetragen wird.

16. Verwendung gemäß zumindest einem der Ansprüche 13 bis 15 zur Herstellung von schmutz- und wasserabweisenden Beschichtungen auf Textilien.

15 17. Verwendung gemäß Anspruch 16 zur Herstellung von Bekleidung, technischen Textilien und Geweben des textilen Bauens.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C09K3/18 D06M11/45 D06M11/46 D06M11/79 D06M23/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C09K D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | DE 101 18 346 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 17 October 2002 (2002-10-17) cited in the application the whole document ---- | 1-17 |
| X | EP 1 249 468 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 16 October 2002 (2002-10-16) column 5, line 30 - line 34 examples claims ---- | 1-17 |
| A | EP 0 637 616 A (DEGUSSA) 8 February 1995 (1995-02-08) cited in the application the whole document ----- | 1-17 |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

4 December 2003

17/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pollio, M

| Patent document cited in search report | Publication date | | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|------------|----------------------------------|---|--|
| DE 10118346 | A | 17-10-2002 | DE WO | 10118346 A1 02084016 A1 | 17-10-2002 24-10-2002 |
| EP 1249468 | A | 16-10-2002 | DE CA EP JP US | 10118349 A1 2381743 A1 1249468 A2 2002322299 A 2002150723 A1 | 17-10-2002 12-10-2002 16-10-2002 08-11-2002 17-10-2002 |
| EP 0637616 | A | 08-02-1995 | US DE DE EP JP JP | 6193795 B1 69405337 D1 69405337 T2 0637616 A1 3020082 B2 7165980 A | 27-02-2001 09-10-1997 29-01-1998 08-02-1995 15-03-2000 27-06-1995 |

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09K3/18

D06M11/45

D06M11/46

D06M11/79

D06M23/10

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K D06M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | DE 101 18 346 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 17. Oktober 2002 (2002-10-17) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument --- | 1-17 |
| X | EP 1 249 468 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 16. Oktober 2002 (2002-10-16) Spalte 5, Zeile 30 - Zeile 34 Beispiele Ansprüche --- | 1-17 |
| A | EP 0 637 616 A (DEGUSSA) 8. Februar 1995 (1995-02-08) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument --- | 1-17 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

4. Dezember 2003

17/12/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter/ Bediensteter

Pollio, M

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|----------------------------------|---|--|--|
| DE 10118346 | A | 17-10-2002 | DE WO | 10118346 A1 02084016 A1 | | 17-10-2002 24-10-2002 |
| EP 1249468 | A | 16-10-2002 | DE CA EP JP US | 10118349 A1 2381743 A1 1249468 A2 2002322299 A 2002150723 A1 | | 17-10-2002 12-10-2002 16-10-2002 08-11-2002 17-10-2002 |
| EP 0637616 | A | 08-02-1995 | US DE DE EP JP JP | 6193795 B1 69405337 D1 69405337 T2 0637616 A1 3020082 B2 7165980 A | | 27-02-2001 09-10-1997 29-01-1998 08-02-1995 15-03-2000 27-06-1995 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)